



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	粘土に吸着した光学活性ルテニウム錯体の光物理化学的挙動
Author(s)	清水, 直樹; 橋本, 訓; 竹村, 健 他
Citation	電子科学研究, 1, 58-59
Issue Date	1993
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24279
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P58-59.pdf



粘土に吸着した光学活性ルテニウム錯体の光物理化学的挙動

有機電子材料研究分野・北大理* 清水直樹, 橋本訓, 竹村健
川崎昌博, 山岸皓彦*

合成粘土ラポナイトに吸着した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ の発光挙動の違いから粘土面上での吸着機構について考察した。定常光を励起光源とした発光スペクトルの吸着率依存性と時間変化, 窒素レーザーを用いて観測した発光減衰曲線について, 各錯体のラセミ混合物とエナンチオマーで比較, 検討した。その結果, どちらの錯体も, 吸着量が陽イオン交換容量(CEC)に対して約0.01%付近になるまで(1リットル当たり約 10^{-8} mol/1g)会合体として存在している事がわかった。

はじめに

粘土鉱物は, シリカ, アルミナ, マグネシア等からなる2次元層状の構造を持った無機高分子である。スメクタイトと呼ばれる種類の粘土は水に容易に分散し, 表面が負電荷を持つ為に, 種々の陽イオンを層間に吸着する⁽¹⁾。ここで光学活性な金属錯体イオン(トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体 = $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, トリス(1,10-フェenantソロリン)ルテニウム(II)錯体 = $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 等)を飽和吸着させる場合, ラセミ混合物を用いるのと, 一方のエナンチオマーのみを用いる時とで, 吸着量に大きな差が生じる事がわかっている⁽²⁾。これは層表面上に吸着する際の, ラセミ対とエナンチオ対の立体的制約の違いから生ずる現象である。エナンチオマーのみが飽和吸着した粘土層表面には, このとき不斉な空間が発生しており, これを利用して, 様々な有機化合物, 生体関連物質のラセミ混合物の光学分割に応用できる。これまでにHPLC用のカラムが開発され, 1,1'-ビナフトール, アミノ酸誘導体などの光学分割に成功している。

ルテニウム錯体-粘土系の光物理化学的研究は, J. K. Thomasら^(3,4), N.J. Turroら⁽⁵⁾によって行なわれていたが, P.K. Ghoshらは, 飽和吸着量に対して数%の吸着量でも, ラセミ混合物とエナンチオマーの発光スペクトルに大きな違いが生じている事を報告し

た^(6,7)。 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ が 10^{-3} moldm⁻¹程の濃度の水溶液中で会合する事は知られているが⁽⁸⁾, 上の場合はその百分の一の濃度である。このような吸着錯体イオンの特異な挙動に関する基礎的な情報が望まれている為, 本研究では分光的手法を用いて, その吸着機構について考察した。

実 験

粘土 laponite XLG (Laporte Industry, 組成: $\text{Na}_{0.6}[\text{Si}_3\text{Mg}_{3.4}\text{Li}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, 陽イオン交換容量(CEC) = 79 meq/100 g)は純水に分散させたものを用いた。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ はAldrichから購入し, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ は合成した。錯体の光学分割には分割剤として酒石酸アンチモニル(III)ナトリウムを用いた。発光スペクトルは日立850蛍光分光計で測定した。発光寿命測定のための励起光源はMolelectron UV-22窒素レーザーを用い, 発光を分光, 光電子増倍管で検出した信号をデジタイジングオシロで積算した。

結果と考察

光学活性分子のラセミ混合物とエナンチオマーの光物理化学的性質を比較すると, 分子が孤立して存在する場合には, 旋光性以外の性質は同一であると考えられる。従って両者の間でスペクトルに差異が生じた場合には, 分子が会合していると考えられる事ができる。つ

まりラセミ会合体あるいはエナンチオ会合体が形成されれば、それぞれの会合体の重なり方のジアステレオメリックな違いから、エネルギーレベルの差が生じ、結果的にスペクトルの差異として現れるのである。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を CEC の約 5% まで吸着させた試料について、吸収及び発光スペクトルをラセミ混合物とエナンチオマーとで比較すると大きな違いが見られる為、この時錯体分子は会合している。吸着率を次第に下げると、発光スペクトルの極大波長は短波長側にシフトしながらその差を縮めて行き、CEC の約 0.01% 付近で両者のスペクトルはほぼ一致した。この時錯体分子は孤立して粘土上に吸着していると考えられる。

$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ についても同様の実験を行なった所、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同様の結果が得られたが、CEC の 0.01% 付近でも、発光極大波長のラセミ混合物とエナンチオマーでの違いは僅かに存在した。これは $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ が $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に比べて配位子の疎水性が大きい為に、会合の傾向が強いことを示している。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ についての発光減衰曲線を図 1 に示す。フィッティングは 2 成分として行なった。飽和吸着量の数%の吸着量では、ラセミ混合物とエナンチオマーで発光寿命が異なるのに対して、吸着量が CEC の 0.01% になると、ラセミ混合物とエナンチオマーとの間の差はほぼ消失する。この事は発光スペクトルから得られた結果と一致する。 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ も同様な挙動を示した。

以上から、粘土表面上において錯体分子は、比較的吸着量の少ない、飽和吸着量の数%の存在率下であっても主として会合体として存在し、吸着量 0.01% 付近まで会合体がある事がわかった。

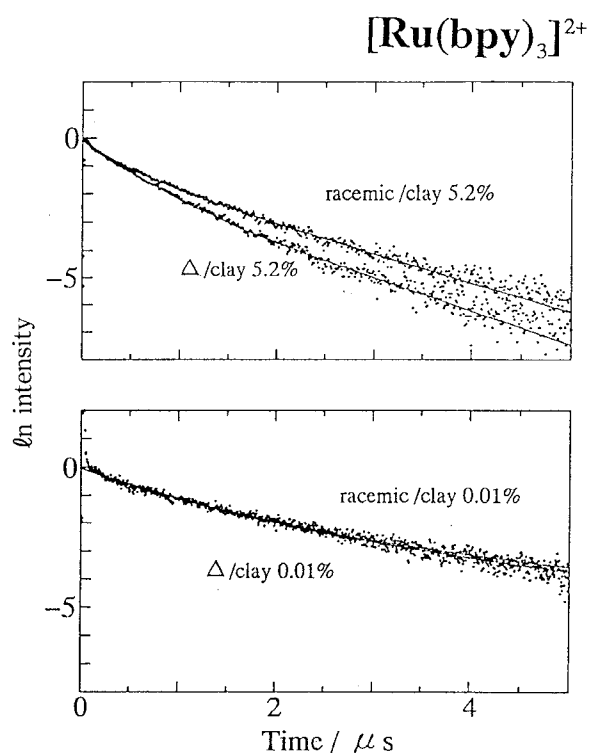


図 1 Emission decay of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ adsorbed on laponite.

【参考文献】

- [1] 白水晴雄 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—朝倉書店 1988
- [2] YAMAGISHI A., J.Coord.Chem. 16, 131 (1987).
- [3] THOMAS J.K., Acc. Chem.Res. 21, 275 (1988).
- [4] KUYKENDALL V.G. and THOMAS J.K., J.Phys. Chem. 94, 4224 (1990).
- [5] TURRO N.J., KUMAR C.V., GRAUER Z., and BARTON J.K., Langmuir 3, 1056 (1987).
- [6] JOSHI V. and GHOSH P.K., J.Am. Chem. Soc. 111, 5604 (1989).
- [7] KAMAT P.V., GOPIDAS K.R., MUKHERJEE T., JOSHI V. and GHOSH P.K., J.Phys. Chem. 95, 10009 (1991).
- [8] MASUDA Y. and YAMATERA H., Bull. Chem. Soc. Japan 57, 58 (1984).